

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/072203 A1

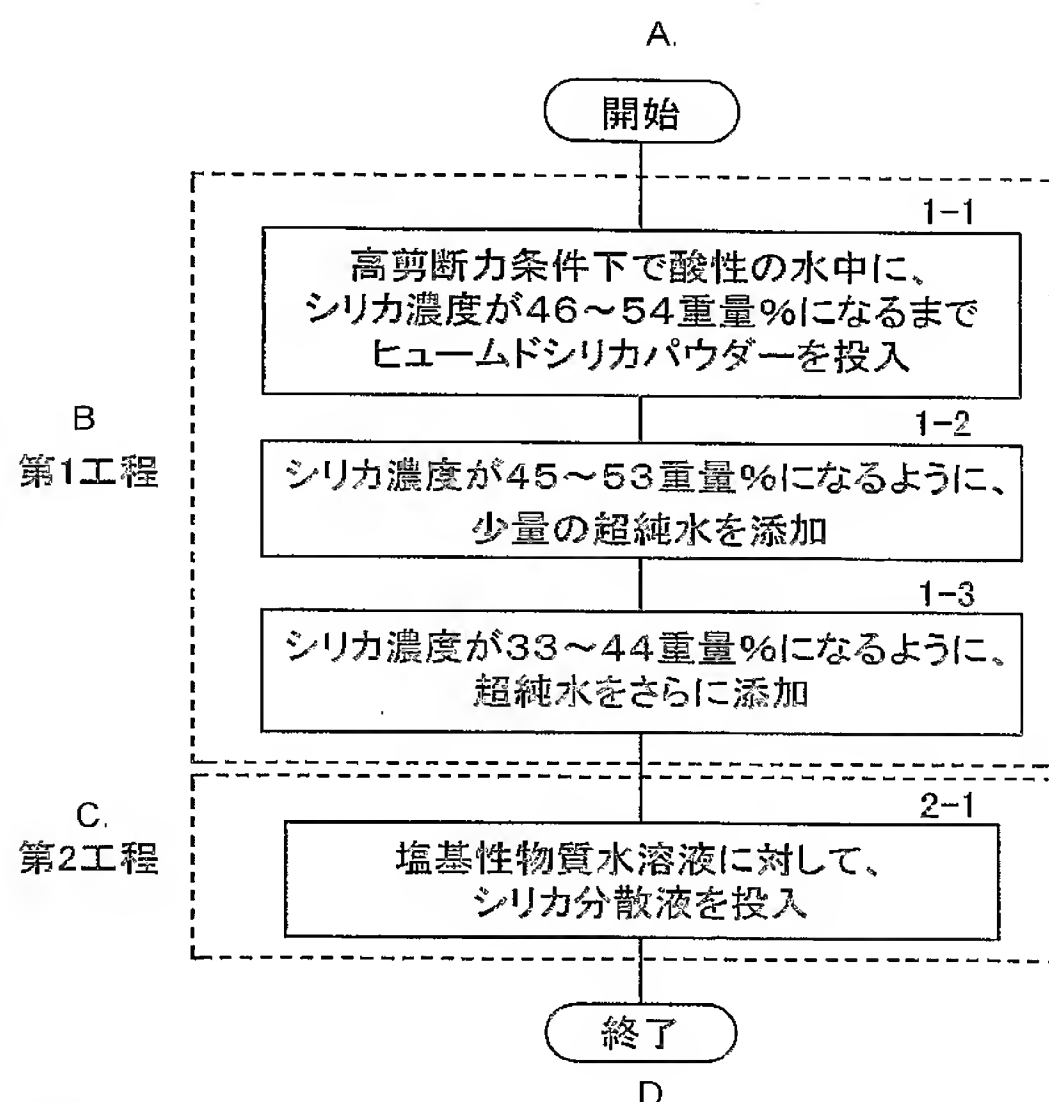
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 3/14, C01B 33/141, H01L 21/304
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001413
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-036872 2003 年 2 月 14 日 (14.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ロデル・ニッタ株式会社 (RODEL NITTA COMPANY) [JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川 4-4-26 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 太田 慶治 (OHTA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒5110200 三重県員弁郡藤原町藤ヶ丘 8-3 ロデル・ニッタ株式会社 三重工場内 Mie (JP). 板井 康行 (ITAI, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒6391085 奈良県大和郡山市池沢町 172 ロデル・ニッタ株式会社 奈良工場内 Nara (JP). 福田 啓司 (FUKUDA, Keiji) [JP/JP]; 〒5110200 三重県員弁郡藤原町藤ヶ丘 8-3 ロデル・ニッタ株式会社 三重工場内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 西教 圭一郎, 外 (SAIKYO, Keiichiro et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町 3 丁目 2 番 6 号 敷島ビル Osaka (JP).

[ 続葉有 ]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLISHING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 研磨用組成物の製造方法



A...START  
1-1...UNDER HIGH SHEARING FORCE CONDITIONS, CHARGE FUMED SILICA POWDER IN ACIDIC WATER UNTIL A SILICA CONCN. OF 46 TO 54 WT. %  
1-2...ADD A SMALL AMOUNT OF ULTRAPURE WATER SO AS TO REALIZE A SILICA CONCN. OF 45 TO 53 WT. %  
1-3...FURTHER ADD ULTRAPURE WATER SO AS TO REALIZE A SILICA CONCN. OF 33 TO 44 WT. %  
2-1...INCORPORATE SILICA DISPERSION IN AN AQUEOUS SOLUTION OF BASIC SUBSTANCE  
B...FIRST PROCESS  
C...SECOND PROCESS  
D...END

(57) Abstract: A process for producing a polishing composition excelling in dispersion stability wherein the amount of agglomerated particles is reduced. In step 1-1 thereof, ultrapure water is adjusted so as to have a pH value of 1.0 to 2.7. Under shearing force given by a high shear disperser, fumed silica powder of 50 to 200 m<sup>2</sup>/g specific surface area is charged therein until an initial silica concentration of 46 to 54 wt.%, and the high shear disperser is operated so as to apply shearing force for 1 to 5 hr. In step 1-2, a small amount of ultrapure water is added to the silica dispersion so as to realize a silica concentration of 45 to 53 wt.% and shearing force is applied for 10 to 40 min. In step 1-3, ultrapure water is added to the silica dispersion so as to realize a silica concentration of 33 to 44 wt.% and shearing force is applied for 0.5 to 4 hr. In step 2-1, the silica dispersion is added to an aqueous solution of basic substance prepared so that the pH value after mixing is in the range of 8 to 12 and so that the silica concentration is in the range of 10 to 30 wt. %.

[ 続葉有 ]

WO 2004/072203 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の目的は、分散安定性に優れ、凝集粒子の少ない研磨用組成物の製造方法を提供することである。ステップ1-1では、超純水のpHを1.0～2.7に調製し、高剪断分散装置で剪断力を与えながら、50～200m<sup>2</sup>/gの比表面積を有するヒュームドシリカパウダーを、初期シリカ濃度が46～54重量%になるまで投入し、高剪断分散装置で1～5時間剪断力を与える。ステップ1-2では、シリカ濃度が45～53重量%になるように、シリカ分散液に少量の超純水を添加し、10～40分間剪断力を与える。ステップ1-3では、シリカ濃度が33～44重量%になるように、シリカ分散液に超純水を加え、0.5～4時間剪断力を与える。ステップ2-1では、混合後のpHが8～12となり、シリカ濃度が10～30重量%となるように調製した塩基性物質水溶液に対して、シリカ分散液を添加する。

## 明 細 書

## 研磨用組成物の製造方法

## 【技術分野】

本発明は、半導体製造工程のうちの研磨工程に用いられる研磨用組成物の製造方法に関する。

## 【背景技術】

半導体製造の分野では、半導体素子の微細化および多層化による高集積化に伴い、半導体層や金属層の平坦化技術が重要な要素技術となっている。ウエハに集積回路を形成する際、電極配線などによる凹凸を平坦化せずに層を重ねると、段差が大きくなり、平坦性が極端に悪くなる。また段差が大きくなった場合、フォトリソグラフィにおいて凹部と凸部の両方に焦点を合わせることが困難になり微細化を実現することができなくなる。したがって、積層中の然るべき段階でウエハ表面の凹凸を除去するための平坦化処理を行う必要がある。平坦化処理には、エッチングにより凹凸部を除去するエッチバック法、プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）などにより平坦な膜を形成する成膜法、熱処理によって平坦化する流動化法、選択CVDなどにより凹部の埋め込みを行う選択成長法などがある。

以上の方法は、絶縁膜、金属膜など膜の種類によって適否があることや平坦化できる領域がきわめて狭いという問題がある。このような問題を克服することができる平坦化処理技術としてCMPによる平坦化がある。

CMPによる平坦化処理では、微細な粒子（砥粒）を懸濁したスラリを研磨パッド表面に供給しながら、圧接した研磨パッドとシリコンウエハとを相対移動させて表面を研磨することにより、広範囲にわたるウエハ表面を高精度に平坦化することができる。

CMPによる平坦化を行うCMP装置は、主に回転定盤部、キャリア部、スラリ供給部およびドレッシング部から構成される。回転定盤部は、その上面に粘着テープなどで研磨パッドが貼り付けられ、下面側は、回転駆動機構と、回転軸を介して接続される。キャリア部は、その下面にバックング材およびリテーナリン

グによって被研磨物であるシリコンウエハを保持し、シリコンウエハの加工面を研磨パッドに圧接させる。上面側は、回転駆動機構と、回転軸を介して接続される。

スラリー供給部は、シリカ、セリアおよびアルミナなどの粒子を媒体に懸濁させたスラリーを研磨パッドの表面に供給する。ドレッシング部は、産業用ダイヤモンド粒子を電着したプレートを備え、研磨屑などが付着した部分を削り取ることで、研磨特性が低下した研磨パッドの表面を再生する。

CMP装置は、回転駆動機構によって回転定盤部およびキャリア部を回転させるとともに、研磨パッドの略中央部にスラリーを供給し、シリコンウエハと研磨パッドとを相対移動させることでシリコンウエハ加工面の研磨を行う。

近年、IC (Integrated Circuit) チップのデザインルールが微細化するに伴い、スラリーに起因してシリコンウエハの被研磨面に生じるマイクロスクラッチが問題となっている。マイクロスクラッチの因子としては、媒体に懸濁させた砥粒の凝集物または分散不良物として存在する粗大粒子が考えられる。

シリカスラリーの原料には、ヒュームドシリカまたはコロイダルシリカが用いられる。ヒュームドシリカは、コロイダルシリカに比べて純度が高いため不純物の少ないシリカスラリーを生成することができるが、凝集性が高く媒体中への高分散化を実現するのが困難である。

ヒュームドシリカの分散安定性を向上させることを目的とした従来のシリカスラリーの製造方法には特許第2935125号公報、特許第2949633号公報、特開2001-26771号公報に記載された方法がある。いずれの方法についても、剪断条件およびシリカ濃度などを規定することで、安定した分散性を実現しようとしている。

実際に、上記の特許文献に記載された製造方法でヒュームドシリカを原料とするシリカスラリーを作製したところシリカの分散性能は不十分であり、スラリー中に凝集物が多く存在した。

#### 【発明の開示】

本発明の目的は、分散安定性に優れ、凝集粒子の少ない研磨用組成物の製造方



法を提供することである。

本発明は、酸性のヒュームドシリカ分散液を調製する第1工程と、  
前記ヒュームドシリカ分散液との混合終了後に得られる研磨用組成物が、所定のpHおよびシリカ濃度となるように調製した塩基性物質水溶液に対して、前記ヒュームドシリカ分散液を添加して混合する第2工程とを有することを特徴とする研磨用組成物の製造方法である。

また本発明は、前記研磨用組成物のpHが8～12、シリカ濃度が10～30重量%となるように前記塩基性物質水溶液を調製することを特徴とする。

また本発明は、前記ヒュームドシリカの比表面積は、50～200 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする。

また本発明は、前記塩基性物質水溶液は、少なくとも水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムまたは水酸化マグネシウムのいずれかを含むことを特徴とする。

本発明に従えば、まず第1工程で、酸性のヒュームドシリカ分散液を調製する。なお、用いるヒュームドシリカの比表面積は、50～200 m<sup>2</sup>/gが好ましい。

次に第2工程で、塩基性物質水溶液を調製する。塩基性物質水溶液の濃度および体積は、第1工程で調整されたヒュームドシリカ分散液との混合によって、目的とする研磨用組成物のpHが8～12、シリカ濃度が10～30重量%となるように調製する。なお、塩基性物質水溶液は、少なくとも水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムまたは水酸化マグネシウムのいずれかを含む。

従来の製造方法では、ヒュームドシリカ分散液に対して塩基性物質水溶液を添加するが、本発明では、調製された塩基性物質水溶液に対して、ヒュームドシリカ分散液を添加する。

ヒュームドシリカ分散液の投入初期は、塩基性物質水溶液が過剰であるため、混合液は強いアルカリ性であり、pHショックが生じる。しかし、シリカ濃度が非常に低いため、凝集の発生は抑制される。投入が進むと、混合液のシリカ濃度は上昇するが、ヒュームドシリカ分散液の投入によって混合液のアルカリ性が弱

くなるため、pHショックが弱く、凝集の発生が抑制される。

これにより、分散安定性に優れ、凝集粒子の少ない研磨用組成物が得られる。

また本発明は、前記第1工程は、

pHを1.0～2.7に調製した水中に、初期シリカ濃度が4.6～5.4重量%になるようにヒュームドシリカを投入し、高剪断力を与えてヒュームドシリカ分散液を調製する工程と、

シリカ濃度が4.5～5.3重量%になるように、前記ヒュームドシリカ分散液に水を添加する工程と、

シリカ濃度が3.3～4.4重量%になるように、前記ヒュームドシリカ分散液にさらに水を添加する工程とを有することを特徴とする。

本発明に従えば、まずpHを1.0～2.7に調製した水中に、初期シリカ濃度が4.6～5.4重量%になるようにヒュームドシリカを投入し、高剪断力を与えてヒュームドシリカ分散液を調製する。pHを1.0～2.7に調製することで、高剪断力を効率良く与え、分散性を向上させることができる。

次にシリカ濃度が4.5～5.3重量%になるように、ヒュームドシリカ分散液に水を添加する。少量の水を添加することで研磨用組成物の粘度を低下させることができる。

最後にシリカ濃度が3.3～4.4重量%になるように、さらに水を添加する。シリカ濃度を3.3～4.4重量%とすることで、凝集物の発生を抑制することができる。

また本発明は、前記第2工程は、5時間未満で前記ヒュームドシリカ分散液と前記塩基性物質水溶液との混合を終了させることを特徴とする。

本発明に従えば、5時間未満で前記ヒュームドシリカ分散液と前記塩基性物質水溶液との混合を終了させる。5時間未満で混合を終了させることで、混合液のpHを素早く低下させ、ヒュームドシリカが凝集しやすいpH条件となる時間を短くして凝集の発生を抑制することができる。

また本発明は、前記第2工程で得られた研磨用組成物に対して、濾過精度が1～4  $\mu\text{m}$ のフィルタを用いて濾過処理を行う第3工程をさらに有することを特

徴とする。

本発明に従えば、第 3 工程において、第 2 工程で得られた研磨用組成物に対して、濾過精度が 1 ～ 4  $\mu\text{m}$  のフィルタを用いて濾過処理を行う。

上記のように、第 2 工程で得られた研磨用組成物は凝集物の発生が少ないため、濾過精度が 1 ～ 4  $\mu\text{m}$  のフィルタを用いることで、効率良く凝集物を除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

図 1 は、発明の実施の一形態であるフローチャートである。

図 2 は、凝集粒子成長率に対する pH の影響を示すグラフである。

図 3 は、シリカスラリの粒度分布に対するシリカ分散液の初期シリカ濃度の影響を示すグラフである。

図 4 は、シリカスラリー中の粗大粒子数に対するシリカ濃度の影響を示すグラフである。

図 5 は、シリカスラリの粒度分布に対する混合条件の影響を示すグラフである。

図 6 は、シリカスラリの粒度分布に対するシリカ分散液の投入時間の影響を示すグラフである。

図 7 は、混合液の pH に対するシリカ分散液の投入速度の影響を示すグラフである。

図 8 は、粗大粒子の除去性能に対するフィルタの濾過精度の影響を示す図である。

図 9 は、処理流速に対するフィルタの濾過精度の影響を示す図である。

図 10 は、比較例 1 および 2 と、実施例 1 に含まれる粗大粒子数を示すグラフである。

図 11 は、CMP 装置 100 の概略を示す外観図である。

図 12 は、キャリア部 122 の断面図である。

図 13 は、実施例 1 および比較例 1, 2 を用いた研磨処理結果を示す図である。

**【発明を実施するための最良の形態】**

以下図面を参考にして本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

シリカスラリの製造方法は、大きく分けて2つの工程を有する。第1の工程は、酸性のシリカ分散液を作製する工程であり、第2の工程は、シリカ分散液と塩基性物質の水溶液とを混合する工程である。

第1の工程では、塩酸などの酸を超純水に添加して酸性、たとえばpH2とし、これに剪断力を与えながらヒュームドシリカを投入して分散液を作製する。

第2の工程では、シリカ分散液を攪拌しながら、水酸化カリウムなどのアルカリ性水溶液を滴下して混合する。

第2の工程では、シリカ分散液のpHが酸性からアルカリ性に変化するときのpHショックによって、シリカ凝集物が発生する。特に、シリカ分散液の状態ではシリカが高濃度であるため、より凝集が発生しやすくなっている。

本発明では、シリカ分散液の作製条件およびシリカ分散液とアルカリ水溶液との混合条件を改良することで、分散安定性に優れたシリカスラリを製造することができる。

図1は、本発明の実施の一形態であるフローチャートである。

まず、第1の工程について詳細に説明する。第1の工程はさらに小さなステップからなる。

ステップ1-1では、超純水のpHを1.0～2.7に調製し、高剪断分散装置で剪断力を与えながら、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するヒュームドシリカパウダーを、初期シリカ濃度が46～54重量%になるまで投入し、高剪断分散装置で1～5時間剪断力を与える。

ステップ1-2では、シリカ濃度が45～53重量%になるように、シリカ分散液に少量の超純水を添加し、10～40分間剪断力を与える。

ステップ1-3では、シリカ濃度が33～44重量%になるように、シリカ分散液に超純水を加え、0.5～4時間剪断力を与える。

以上のように、第1の工程では、高剪断力を与えるとともに、ステップ1-2の超純水添加によって、シリカ分散液の粘度を十分低くすることができる。



次に、第2の工程について説明する。

ステップ2-1では、混合後のpHが8～12となり、シリカ濃度が10～30重量%となるように調製した塩基性物質水溶液に対して、シリカ分散液を投入する。従来の混合とは異なり、塩基性物質水溶液にシリカ分散液を投入することで混合時の凝集物発生を抑制することができる。これは以下の理由による。

シリカ分散液の投入初期は、塩基性物質水溶液が過剰であるため、混合液のpHは12～14と強いアルカリ性であり、pHショックが生じる。しかし、シリカ濃度が非常に低いため、凝集の発生は抑制される。投入が進むと、混合液のシリカ濃度は上昇するが、シリカ分散液の投入によって混合液のpHが8～12と弱いアルカリ性となるため、pHショックが弱く、凝集の発生が抑制される。

さらに、5時間以内に全てのシリカ分散液を投入することが望ましい。塩基性物質水溶液のpHは12～14であり、ヒュームドシリカの表面が溶出するpH領域である。よって、シリカ分散液を素早く投入することで、シリカ粒子の分散安定領域であるpH8～12にすばやくシフトできる。

以上のように、第2の工程では、塩基性物質水溶液に、シリカ分散液を投入することで、混合時の凝集物発生を抑制することができる。

第1および第2の工程を経て得られたシリカスラリーは、凝集物が少なく、粘度が低いので、フィルタによって効果的に凝集物を除去することができる。

ステップ3-1では、濾過精度が1～4 $\mu$ mのフィルタを用いて濾過を行う。これにより、流速2～10l/minで処理することが可能で、十分な処理流量を保持しつつ、粗大粒子を除去することができる。

以下では、各ステップの条件についての検討結果について説明する。

#### (1) シリカ分散液のpHについて

ステップ1-1におけるpHについて、pHが2, 3, 7のそれぞれの条件でシリカスラリーを作製した。なお、pH以外の条件は全て同じとした。

図2は、凝集粒子成長率に対するpHの影響を示すグラフである。縦軸は凝集粒子の成長率を示し、横軸は振盪時間を示している。

シリカスラリーの分散安定性を調べるために振盪実験を行った。振盪実験は、容

量 50 ml の遠沈管に作製したシリカスラリーを 20 ml 入れ、縦型振盪機にセットし、振盪速度 310 spm (stroke per minute)、振盪ストローク 40 mm で振盪を行い、所定時間経過後に遠沈管を取り出し、粒度分布測定装置 (HORIBA 製: model LA-910) を用いてシリカスラリーのメジアン粒子径を測定した。凝集粒子の成長率は、(振盪後のメジアン粒子径 - 振盪前のメジアン粒子径) / 振盪前のメジアン粒子径  $\times 100$  (%) で算出した。

折れ線 11 は pH 2 の場合を示し、折れ線 12 は pH 3 の場合を示し、折れ線 13 は pH 7 の場合を示している。pH 2 の場合は、10 日間振盪しても粒子径に変化がなく、高い分散安定性を有していることがわかった。pH 3 の場合は、10 日後で成長率約 18%、pH 7 の場合は、10 日後で成長率約 88% といずれも凝集が生じていることがわかった。これは、ヒュームドシリカの等電点が pH 2 付近であるため、pH 2 では粒子表面が電氣的に中性となり、高剪断力が加わりやすいためと考えられる。

以上より、シリカ分散液の pH は 1 ~ 2.7 とするのが好ましいことがわかった。

## (2) シリカ分散液の初期シリカ濃度について

ステップ 1-1 における初期シリカ濃度について、初期シリカ濃度を 45 重量%、50 重量%、55 重量%、60 重量%のそれぞれの条件でシリカスラリーを作製した。なお、初期シリカ濃度以外の条件は全て同じとした。

図 3 は、シリカスラリーの粒度分布に対するシリカ分散液の初期シリカ濃度の影響を示すグラフである。縦軸は頻度を示し、横軸は粒子径を示している。曲線 14 は、初期シリカ濃度が 45 重量%の場合を示し、曲線 15 は、初期シリカ濃度が 50 重量%の場合を示し、曲線 16 は、初期シリカ濃度が 55 重量%の場合を示し、曲線 17 は、シリカ濃度が 60 重量%の場合を示している。

グラフからわかるように、初期シリカ濃度が高くなるほどシリカスラリーの粒度分布が左にシフトすることから、分散性は初期シリカ濃度が高いほうが高いことがわかった。初期シリカ濃度が 45 重量%と低い場合は、高剪断分散装置の剪断力が十分に伝達しなかったため、分散性が低いと考えられる。また、55 重量%

および60重量%の場合、剪断力が十分に伝達されるので分散性は高いが、シリカ分散液の粘度が上昇し、分散機への負担が大きいため適切ではない。初期シリカ濃度が50重量%の場合は、分散機への負担も小さく、分散性も高いことがわかった。

以上より、シリカ分散液の初期シリカ濃度は、46～54重量%とするのが好ましいことがわかった。

### (3) 少量の超純水添加について

ステップ1-2における超純水の添加について、添加する場合と添加しない場合のそれぞれの条件でシリカスラリーを作製した。なお、超純水の添加以外の条件は全て同じとした。

少量の超純水を添加しない場合は、シリカスラリーのメジアン粒子径が添加した場合より大きくなった。また、剪断力はシリカ濃度が高いほうが伝わりやすいため、添加しない場合の分散性は低下し、シリカスラリーの粘度が約4%上昇した。

以上より、シリカ分散液に少量の超純水を添加して、シリカ濃度を45～53重量%とするのが好ましいことがわかった。

### (4) シリカ分散液のシリカ濃度について

ステップ1-3におけるシリカ濃度について、シリカ濃度を32重量%、40重量%、45重量%および49重量%（超純水の添加無し）のそれぞれの条件でシリカスラリーを作製した。なお、シリカ濃度以外の条件は全て同じとした。

図4は、シリカスラリー中の粗大粒子数に対するシリカ濃度の影響を示すグラフである。縦軸は粗大粒子数を示し、横軸は粒子径を示している。

曲線18はシリカ濃度が32重量%の場合を示し、曲線19はシリカ濃度が40重量%の場合を示し、曲線20はシリカ濃度が45重量%の場合を示し、曲線21はシリカ濃度が49重量%の場合を示している。粒子径が0.5  $\mu$ mより大きな粒子を粗大粒子とし、各粒子径を有する粒子数をカウントした。

シリカ濃度が32重量%、45重量%、49重量%の場合に比べて、シリカ濃度が40重量%の場合の粗大粒子数が最も少なかった。これは、40重量%のときの粘度が、最も効率良く分散機の剪断力が加わるためと考えられる。したがっ

て、シリカ濃度が 3.2 重量%の場合は粘度が低く、4.5 重量%、4.9 重量%は粘度が高過ぎると考えられる。

以上より、シリカ分散液のシリカ濃度は、3.3～4.4 重量%とするのが好ましいことがわかった。

#### (5) シリカ分散液と塩基性物質水溶液の混合条件について

ステップ 2-1 におけるシリカ分散液と塩基性物質水溶液の混合について、シリカ分散液に塩基性物質水溶液を投入する場合（第 1 混合条件）と、塩基性物質水溶液にシリカ分散液を投入する場合（第 2 混合条件）のそれぞれの条件でシリカスラリーを作製した。塩基性物質としては、水酸化カリウムを用いた。なお、混合条件以外の条件は全て同じとした。

図 5 は、シリカスラリーの粒度分布に対する混合条件の影響を示すグラフである。縦軸は頻度を示し、横軸は粒子径を示している。曲線 2.2 a, 2.2 b は、第 1 混合条件の場合を示し、曲線 2.3 は、第 2 混合条件の場合を示している。

前述のように第 1 混合条件の場合は pH ショックが大きく、凝集物が発生しやすい。実際に、粒度分布では、 $1.0\ \mu\text{m}$  付近に凝集物によるピークが見られた。これに対して、第 2 混合条件では、粒子径が  $0.1\ \mu\text{m}$  付近に鋭いピークが見られ、分散性が向上していることがわかった。また、シリカスラリーのメジアン粒子径についても測定を行った。混合前のシリカ分散液のメジアン粒子径は  $110\ \text{nm}$  であった。第 1 混合条件でシリカ分散液と水酸化カリウム水溶液とを混合したときのシリカスラリーのメジアン粒子径は、 $8082\ \text{nm}$  となり非常に大きな凝集物が存在した。これに対して、第 2 混合条件で混合したときのシリカスラリーのメジアン粒子径は、 $110\ \text{nm}$  と変わらずほとんど凝集していないことがわかった。

以上より、シリカ分散液と塩基性物質水溶液とを混合する場合は、塩基性物質水溶液にシリカ分散液を投入するのがよいことがわかった。

#### (6) シリカ分散液の投入時間について

ステップ 2-1 における塩基性物質水溶液へのシリカ分散液の投入時間について、全てのシリカ分散液を 5 時間で投入した場合と、20 分間で投入した場合のそれぞれの条件でシリカスラリーを作製した。塩基性物質としては、水酸化カリウ



ムを用いた。なお、投入時間以外の条件は全て同じとした。

図 6 は、シリカスラリの粒度分布に対するシリカ分散液の投入時間の影響を示すグラフである。縦軸は頻度を示し、横軸は粒子径を示す。曲線 2 4 は投入時間が 5 時間の場合を示し、曲線 2 5 は投入時間が 2 0 分間の場合を示している。

シリカ分散液を長時間かけて投入すると、水酸化カリウム水溶液が強いアルカリ性であるため、pH ショックによって凝集物が発生してしまう。投入時間を短くすることで、混合液の pH をシリカの安定領域である pH 12 以下にまで素早く低下させることができるので、凝集物の発生を抑制することができる。

以上より、塩基性物質水溶液へのシリカ分散液の投入は、5 時間未満で終了させるのが好ましいことがわかった。

図 7 は、混合液の pH に対するシリカ分散液の投入速度の影響を示すグラフである。縦軸は混合液の pH を示し、横軸はシリカ分散液の投入時間を示す。曲線 2 6 は投入速度が 25 l/min の場合を示し、曲線 2 7 は投入速度が 12.5 l/min の場合を示し、曲線 2 8 は投入速度が 5 l/min の場合を示している。

このように、投入速度を速くすることで、混合液の pH をシリカの安定領域である pH 12 以下にまで素早く低下させることができる。

#### (7) フィルタの濾過精度および処理流速について

まず、ステップ 3-1 におけるフィルタの濾過精度について、濾過精度を 1  $\mu$ m、3  $\mu$ m、5  $\mu$ m、7  $\mu$ m および 10  $\mu$ m のそれぞれの条件で濾過を行った。フィルタとしては、圧力損失が小さく大流量が得られるデプス型フィルタを用いた。

図 8 は、粗大粒子の除去性能に対するフィルタの濾過精度の影響を示す図である。縦軸はシリカスラリー中の粗大粒子数を示しており、図には濾過処理前の粗大粒子数と、濾過処理後の粗大粒子数とを示している。直線 2 9 は濾過精度が 1  $\mu$ m の場合の粒子数変化を示し、直線 3 0 は濾過精度が 3  $\mu$ m の場合の粒子数変化を示し、直線 3 1 は濾過精度が 5  $\mu$ m の場合の粒子数変化を示し、直線 3 2 は濾過精度が 7  $\mu$ m の場合の粒子数変化を示し、直線 3 3 は濾過精度が 10  $\mu$ m の場

合の粒子数変化を示している。

濾過精度が  $5\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$  の場合、濾過精度が粗大粒子の粒子径より大きいので、濾過処理後の粗大粒子数がほとんど変化せず、十分な濾過性能は得られなかった。これに対して、濾過精度が  $1\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$  の場合は、濾過処理後の粗大粒子数が大幅に減少した。

次に、ステップ 3-1 におけるフィルタの処理流量について、上記と同様の条件で濾過を行った。

図 9 は、処理流速に対するフィルタの濾過精度の影響を示す図である。縦軸は濾過処理の処理流速を示しており、図には各濾過精度における処理流速を示している。シンボル 74 は濾過精度が  $1\ \mu\text{m}$  の場合の流速を示し、シンボル 75 は濾過精度が  $3\ \mu\text{m}$  の場合の流速を示し、シンボル 76 は濾過精度が  $5\ \mu\text{m}$  の場合の流速を示し、シンボル 77 は濾過精度が  $7\ \mu\text{m}$  の場合の流速を示し、シンボル 78 は濾過精度が  $10\ \mu\text{m}$  の場合の流速を示している。

図からわかるように、濾過精度が小さくなるほど、流速も小さくなっている。実際の製造工程を考慮した場合、 $21\ \text{min}$  以上の流速があれば実用に耐え得るので、濾過精度が  $1\ \mu\text{m}$  の場合でも実用可能である。

粗大粒子の除去性能と、処理流速とを考慮すると、濾過精度が  $1\sim 4\ \mu\text{m}$  のフィルタを用いればよいことがわかった。このときの処理流速は、 $2\sim 101\ \text{min}$  となる。

次に、従来技術に基づいて作製した従来のシリカスラリと、本発明に基づいて作製したシリカスラリ（以下では「実施例 1」と呼ぶ。）との比較結果について説明する。第 1 の従来のシリカスラリ（以下では「比較例 1」と呼ぶ。）は、特許第 2935125 号公報に記載の製造方法に基づいて作製し、第 2 の従来のシリカスラリ（以下では「比較例 2」と呼ぶ。）は、第 1 の従来のシリカスラリよりシリカ濃度を低くし、本発明に基づいて作製したシリカスラリと同程度の粘度となるように作製した。

実施例 1 は、以下の手順で作製した。

（a）高剪断分散装置に超純水を入れ、塩酸を添加し pH を 2 に調整した。

(b) 高剪断力を与えながら、ヒュームドシリカを初期シリカ濃度が50重量%になるまで投入した。

(c) ヒュームドシリカ投入後、2時間30分間高剪断力をシリカ分散液に与えた。

(d) シリカ分散液の濃度が、49重量%になるように少量の超純水を添加し、引き続き高剪断力を30分間与えた。

(e) シリカ分散液のシリカ濃度が40重量%になるように、超純水を添加し、1時間高剪断力を与えた。

(f) 最終製品であるシリカスラリのpHが11、シリカ濃度が25重量%になるように水酸化カリウム濃度を調整した水酸化カリウム水溶液に、シリカ分散液を投入した。

(g) さらに、濾過精度3 $\mu$ mのデプス型フィルタを用いて、粗大粒子を除去した。

図10は、比較例1および2と、実施例1に含まれる粗大粒子数を示すグラフである。縦軸は粗大粒子数を示し、横軸は粒子径を示す。曲線39は実施例1を示し、曲線40は比較例1を示し、曲線41は比較例2を示している。

実施例1の粗大粒子数は、比較例1および2に比べて大幅に減少していることがわかった。粗大粒子数およびその他の物性値について、3種のシリカスラリの比較結果を表1に示す。

【表1】

	シリカ濃度 [重量%]	pH [—]	粘度 [cP]	メジアン粒子径 [nm]	粗大粒子数(>0.5 $\mu$ m) [Particles/0.5ml]	粗大粒子数(>1 $\mu$ m) [Particles/0.5ml]
実施例1	25.7	11.0	3.7	112	100,000	2,000
比較例1	25.7	10.9	6.6	125	9,000,000	160,000
比較例2	20.7	11.0	3.7	125	500,000	25,000

表1に示すように、実施例1は、メジアン粒子径が小さく、シリカ濃度が高いにもかかわらず粘度が低くなっている。

さらに、これらのシリカスラリーを用いて実際にシリコンウエハの研磨を行った。

図 1 1 は、CMP 装置 1 0 0 の概略を示す外観図である。CMP 装置 1 0 0 は、研磨パッド 1 0 1 と、回転定盤部 1 2 1、キャリア部 1 2 2、スラリー供給部 1 2 3 およびドレッシング部 1 2 4 から構成される。研磨パッド 1 は、CMP 装置 1 0 0 のキャリア部 1 2 2 に保持されたシリコンウエハと圧接され、シリコンウエハとの相対移動によって、シリコンウエハ表面を研磨する。

回転定盤部 1 2 1 は、研磨パッド 1 0 1 を上面の略前面にわたって粘着テープなどで貼り付けて支持する定盤 1 0 2 と、その定盤 1 0 2 の下面側に設けられる回転軸を介して接続される回転駆動機構 1 0 3 とからなる支持手段である。回転駆動機構 1 0 3 による回転駆動力は回転軸を通じて定盤 1 0 2 に伝達され、定盤 1 0 2 は研磨パッド 1 0 1 とともに所定の回転数で鉛直方向軸線まわりに回転する。回転数は自由に設定することが可能で、研磨の対象となるウエハの種類や膜の種類、研磨パッド 1 の種類などによって適切な回転数が選択される。

キャリア部 1 2 2 は、図 1 2 の断面図に示すとおり、キャリア本体 1 0 4 と、バックング材 1 0 5 と、リテーナリング 1 0 6 と、回転駆動機構 1 0 7 とからなり、被研磨物であるシリコンウエハ 1 0 8 を保持し、研磨パッド 1 0 1 とシリコンウエハ 1 0 8 と圧接させた状態で回転する保持手段である。シリコンウエハ 1 0 8 のキャリア本体 1 0 4 への固定は、バックング材 1 0 5 を湿潤させ、水の表面張力によって吸着させて行う。さらに研磨処理中にシリコンウエハ 1 0 8 が外れないように、リテーナリング 1 0 6 によってシリコンウエハ 1 0 8 の外周部を保持している。回転駆動機構 1 0 7 は、回転軸を介してキャリア本体 1 0 4 の上面側に接続される。回転駆動機構 1 0 7 による回転駆動力は回転軸を通じてキャリア本体 1 0 4 に伝達され、キャリア本体 1 0 4 はシリコンウエハ 1 0 8 とともに所定の回転数で鉛直方向軸線まわりに回転する。回転数は自由に設定することが可能で、回転定盤部 1 2 1 と同様に、研磨の対象となるウエハの種類や膜の種類、研磨パッド 1 0 1 の種類などによって適切な回転数が選択される。またキャリア部 1 2 2 は、回転定盤部 1 2 1 に近接する方向、鉛直下向きに加圧され、研磨パッド 1 0 1 とシリコンウエハ 1 0 8 とが圧接される。キャリア部 1 2 2 の加圧は、回転駆動機構 1 0 7 が行ってもよいし、別途加圧機構を用いてもよい。



スラリ供給部 1 2 3 は、ノズル 1 0 9、スラリ供給管 1 1 0 およびスラリタンク 1 1 1 からなる供給手段である。

ポンプなどによりスラリタンク 1 1 1 に貯溜されているシリカスラリを、スラリ供給管 1 1 0 内に流し、回転定盤部 1 2 1 の上部かつ略中央部に設置したノズル 1 0 9 から研磨パッド 1 0 1 表面に対して所定の流量で供給する。この供給するシリカスラリとして、実施例 1 および比較例 1, 2 を用いた。

研磨の進行に伴い、研磨パッド 1 0 1 の研磨面近傍の微細孔には研磨屑や砥粒などが詰まり、研磨レートなどの研磨特性が低下する。ドレッシング部 1 2 4 は、コンディショナである産業用ダイヤモンド粒子を電着したプレート 1 1 2 と、回転軸を介してプレート 1 1 2 と接続される回転駆動機構 1 1 3 とから構成される再生手段である。ドレッシング時には、回転駆動機構 1 1 3 によりプレート 1 1 2 を回転させ、ダイヤモンド粒子と研磨パッド 1 0 1 の研磨面を接触させ、目詰まりした部分を削り取ることで、研磨パッド 1 0 1 の研磨特性を再生する。

研磨処理時の各部位の動作については、キャリア部 1 2 2 が鉛直下向きに加圧され、研磨パッド 1 0 1 とシリコンウエハ 1 0 8 とが圧接された状態で、スラリ供給部 1 2 3 がシリカスラリを供給する。供給されたシリカスラリが、研磨パッド 1 0 1 とシリコンウエハ 1 0 8 との間に浸透し、回転定盤部 1 2 1 とキャリア部 1 2 2 とを回転かつ相対移動させることで、媒体による化学的作用と砥粒による機械的作用によりシリコンウエハ 1 0 8 の表面を高精度で研磨する。

回転定盤部 1 2 1 とキャリア部 1 2 2 との相対移動については以下のような複数のパターンがある。

(1) 図に示すように、キャリア部 1 2 2 の中心が、回転定盤部 1 2 1 の回転中心から半径方向に略 1/2 の位置となるようにキャリア部 1 2 2 を配置し、回転定盤部 1 2 1 とキャリア部 1 2 2 の自転のみで研磨処理を行う。

(2) 研磨パッド 1 0 1 の半径とシリコンウエハ 1 0 8 の半径との差があまり大きくない場合は (1) でもよいが、研磨パッド 1 の半径がシリコンウエハ 9 の粒径より大きい場合は、研磨パッド 1 0 1 の表面のうちシリコンウエハ 1 0 8 と接触しない部分が存在するので、研磨パッド 1 1 0 1 の全面を使用できるように、

(1) の回転定盤部 1 2 1 とキャリア部 1 2 2 の自転に加えて、キャリア部 1 2 2 を回転定盤部 1 2 1 の半径方向に往復移動させる。

(3) (1) の回転定盤部 1 2 1 とキャリア部 1 2 2 の自転に加えて、キャリア部 1 2 2 を、回転定盤部 1 2 1 の中心回りに回転移動させる。

(4) (2) と同じく研磨パッド 1 0 1 の半径がシリコンウエハ 1 0 8 の半径より大きい場合は、半径方向の往復移動と回転定盤部 1 2 1 の中心回りの回転移動と組み合わせる。たとえば、キャリア部 1 2 2 が回転定盤部 1 2 1 の中心回りに螺旋軌道を描くように移動させればよい。

なお、回転定盤部 1 2 1 およびキャリア部 1 2 2 の自転回転方向は同じであってもよいし、異なってもよい。また、回転定盤部 1 2 1 およびキャリア部 1 2 2 の自転回転速度も同じであってもよいし、異なってもよい。

ドレッシング部 1 2 4 によるドレッシング時期は、1 または複数のシリコンウエハを研磨処理した後に行う場合と、研磨処理中に行う場合とがある。ドレッシング部 1 2 4 のダイヤモンドプレート 1 1 2 の半径は、研磨パッド 1 0 1 の半径よりも小さい場合が多いので、研磨処理後にドレッシングを行う場合は、上記の回転定盤部 1 2 1 とキャリア部 1 2 2 との相対移動のパターン (2) および

(4) とほぼ同様に行えばよい。研磨処理中に行う場合は、図に示すように、回転定盤部 1 2 1 の中心を挟んでキャリア部 1 2 2 と反対側に配置し、相対移動のパターン (2) とほぼ同様に行えばよい。

以上のような CMP 装置 1 0 0 を用いて研磨処理を行った。

被研磨物として TEOS ウエハを用い、研磨パッド 1 0 1 として、IC1400 K-Groove (ロデール・ニッタ社製) を用いた。回転定盤部 1 2 1 の回転速度は、60 rpm とし、シリカスラリーは 100 ml/min の速度で供給した。1 分間研磨処理を行った後、日立電子エンジニアリング社製ウエハ表面検査装置 (LS6600) を用いてウエハ表面のスクラッチ数 (大きさ 0.2  $\mu$ m 以上) をカウントした。

図 1 3 は、実施例 1 および比較例 1, 2 を用いた研磨処理結果を示す図である。縦軸は 1 枚のウエハ当たりのスクラッチ数を示している。実施例 1 および比較例

1, 2のそれぞれについて、3回の研磨処理を行った。

比較例1のスクラッチ数が261～399（平均322）であり、比較例2のスクラッチ数が103～154（平均123）であるのに対して、実施例1のスクラッチ数は28～63（平均40）と大幅に減少した。

このように、本発明に基づいて作製されたシリカスラリーは、高分散性を有し、粗大凝集粒子数が少ないため、研磨処理においてウエハ表面のスクラッチ数を減少させることができる。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

#### 【産業上の利用可能性】

以上のように本発明によれば、調製された塩基性物質水溶液に対して、ヒュームドシリカ分散液を添加することで、分散安定性に優れ、凝集粒子の少ない研磨用組成物が得られる。

また本発明によれば、高剪断力を効率良く与え、分散性を向上させることができる。

また本発明によれば、少量の水を添加することで研磨用組成物の粘度を低下させることができる。

また本発明によれば、5時間未満で混合を終了させることで、混合液のpHを素早く低下させ、ヒュームドシリカが凝集しやすいpH条件となる時間を短くして凝集の発生を抑制することができる。

また本発明によれば、第2工程で得られた研磨用組成物は凝集物の発生が少ないため、濾過処理によって効率良く凝集物を除去することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸性のヒュームドシリカ分散液を調製する第1工程と、

前記ヒュームドシリカ分散液との混合終了後に得られる研磨用組成物が、所定のpHおよびシリカ濃度となるように調製した塩基性物質水溶液に対して、前記ヒュームドシリカ分散液を添加して混合する第2工程とを有することを特徴とする研磨用組成物の製造方法。

2. 前記第1工程は、

pHを1.0～2.7に調製した水中に、初期シリカ濃度が46～54重量%になるようにヒュームドシリカを投入し、高剪断力を与えてヒュームドシリカ分散液を調製する工程と、

シリカ濃度が45～53重量%になるように、前記ヒュームドシリカ分散液に水を添加する工程と、

シリカ濃度が33～44重量%になるように、前記ヒュームドシリカ分散液にさらに水を添加する工程とを有することを特徴とする請求項1記載の研磨用組成物の製造方法。

3. 前記研磨用組成物のpHが8～12、シリカ濃度が10～30重量%となるように前記塩基性物質水溶液を調製することを特徴とする請求項1または2記載の研磨用組成物の製造方法。

4. 前記第2工程は、5時間未満で前記ヒュームドシリカ分散液と前記塩基性物質水溶液との混合を終了させることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の研磨用組成物の製造方法。

5. 前記ヒュームドシリカの比表面積は、 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の研磨用組成物の製造方法。

6. 前記塩基性物質水溶液は、少なくとも水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムまたは水酸化マグネシウムのいずれかを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の研磨用組成物の製造方法。

7. 前記第2工程で得られた研磨用組成物に対して、濾過精度が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の



フィルタを用いて濾過処理を行う第3工程をさらに有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1つに記載の研磨用組成物の製造方法。

FIG. 1

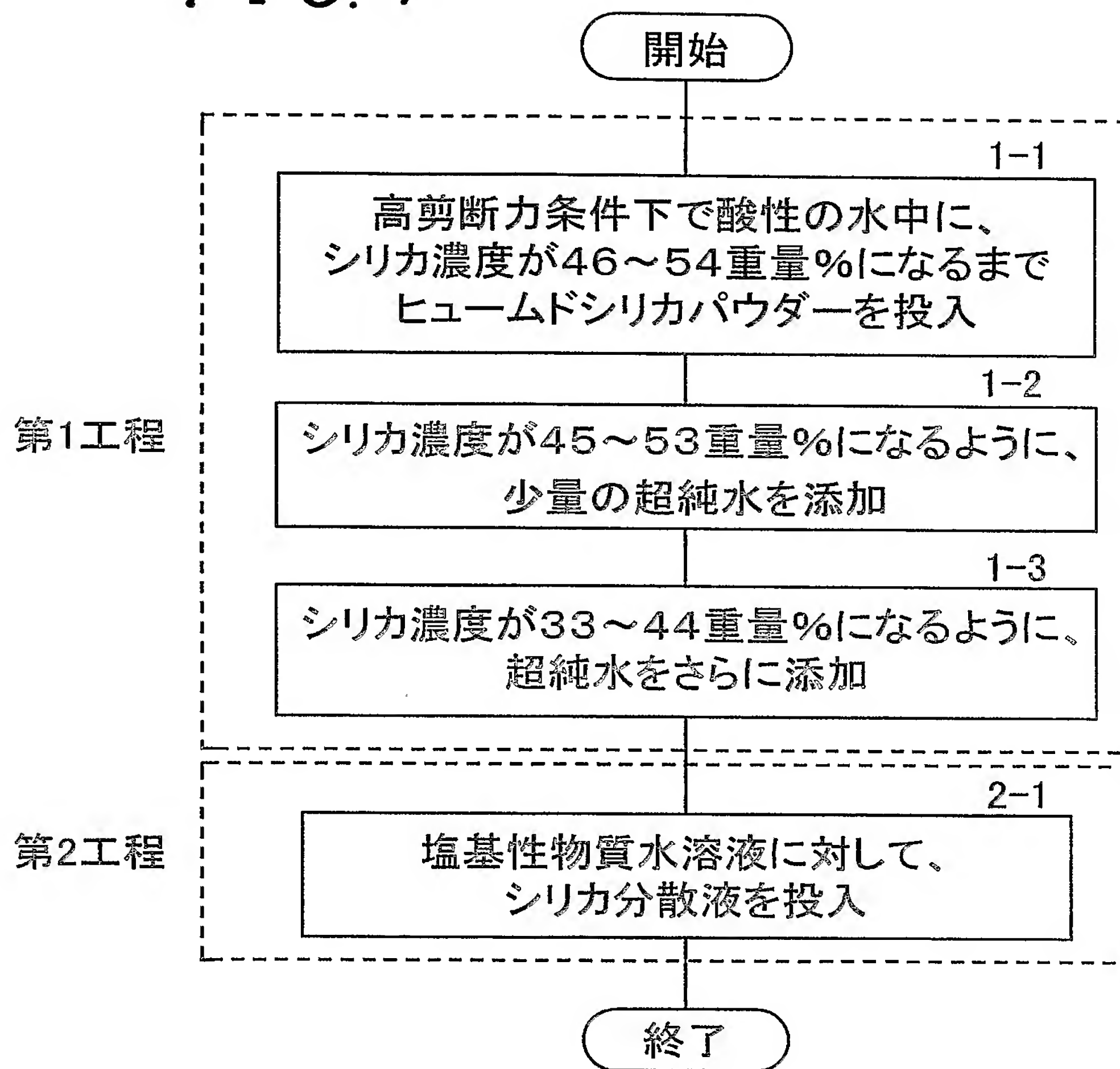


FIG. 2

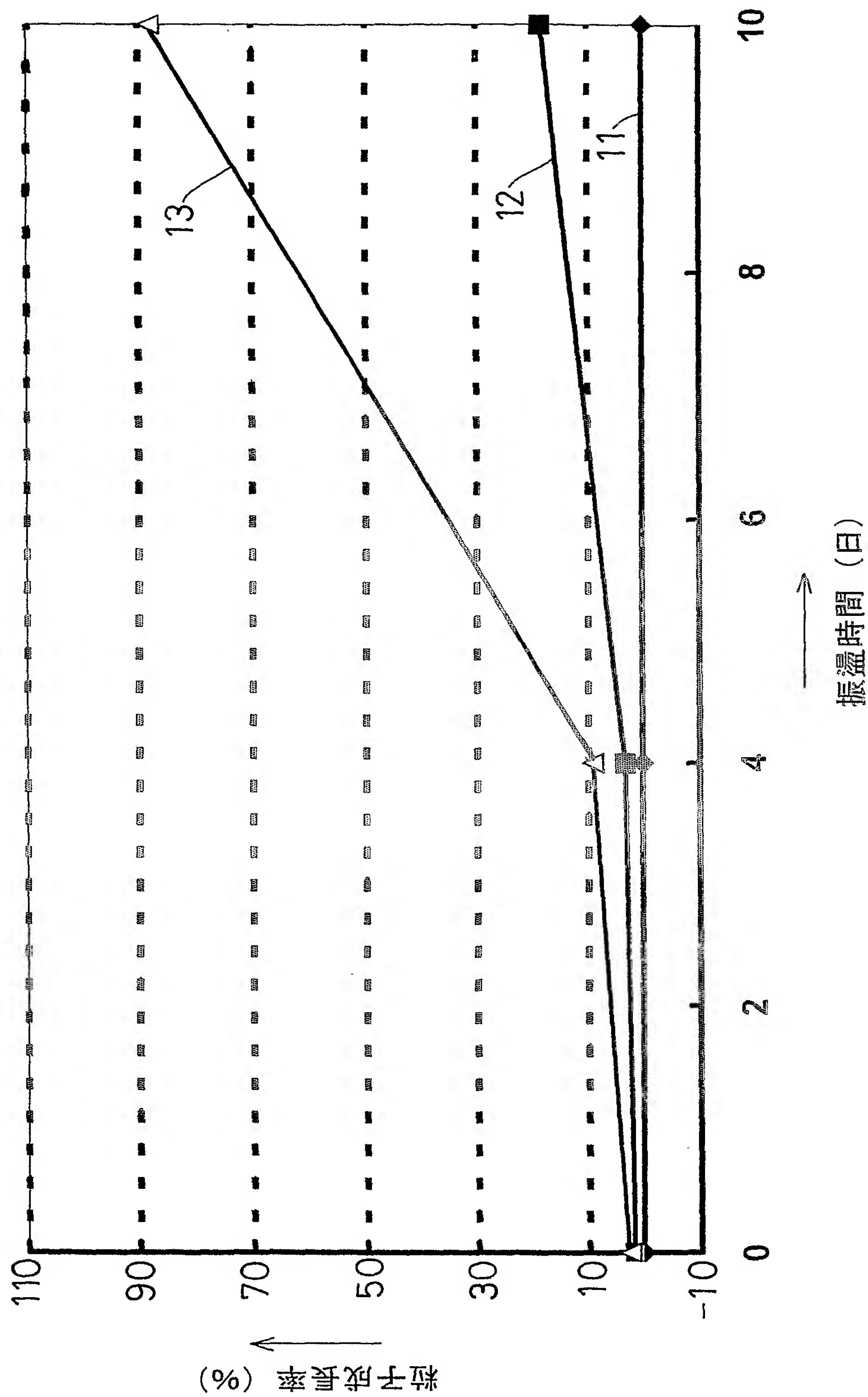


FIG. 3

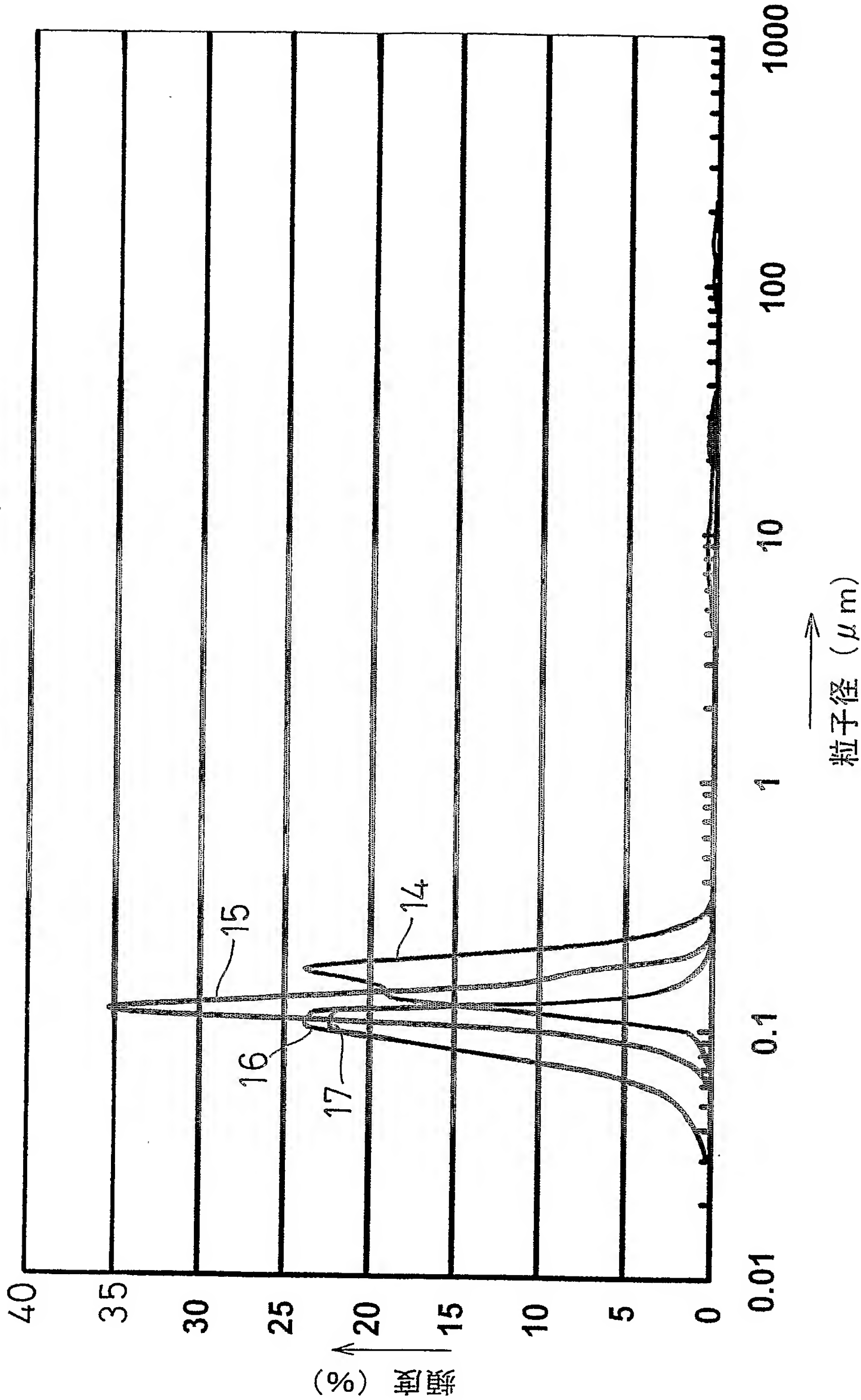




FIG. 4

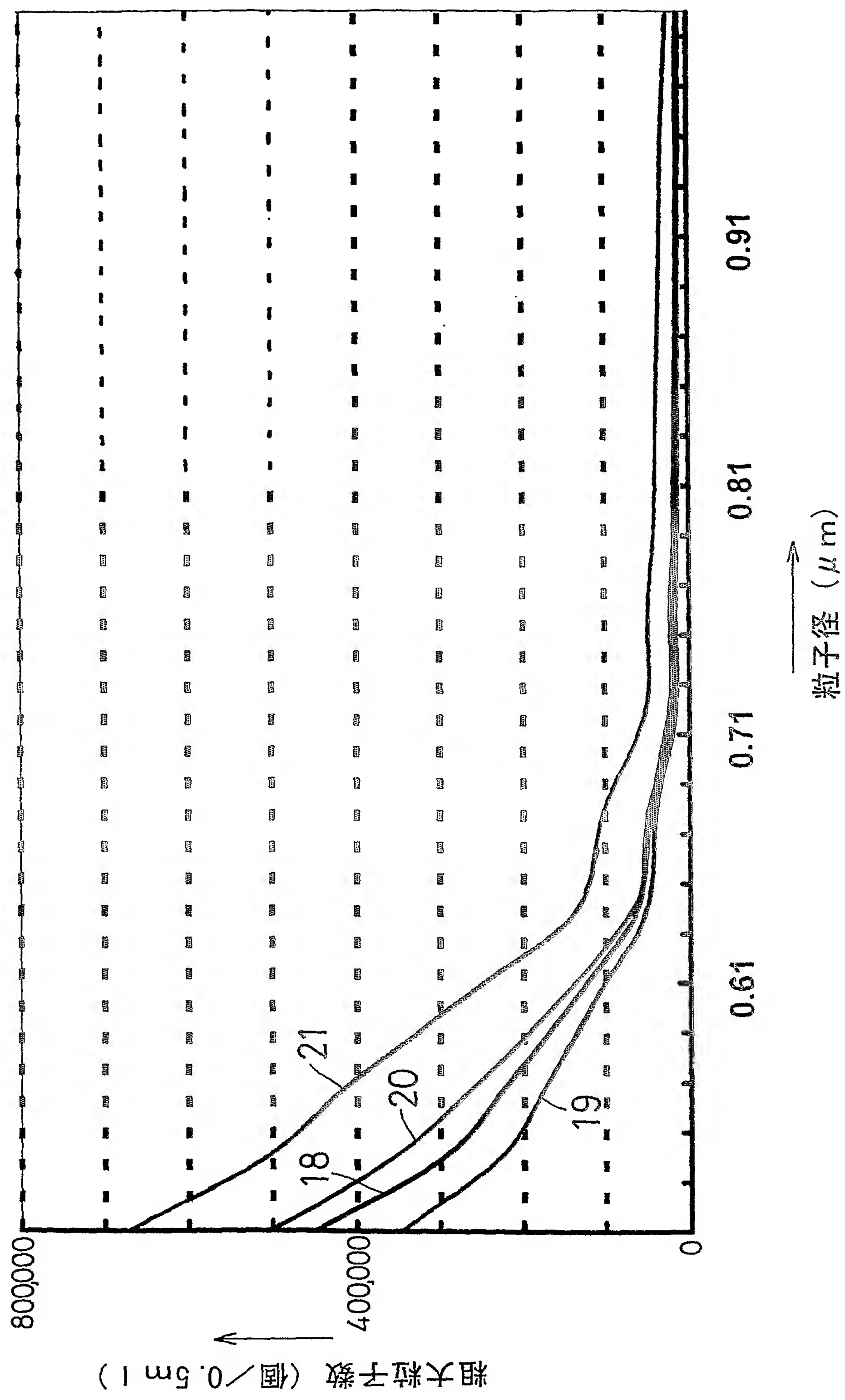


FIG. 5

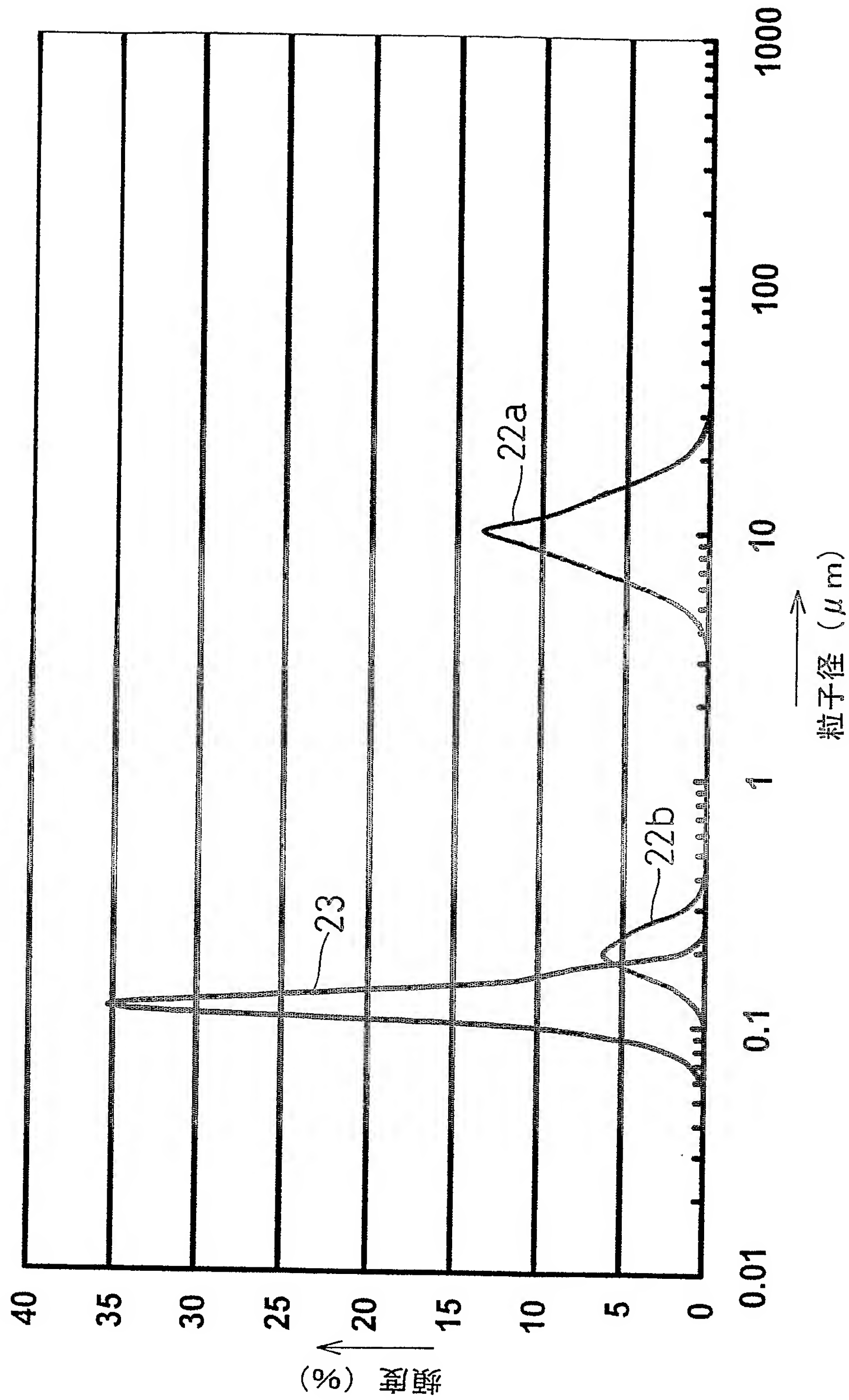


FIG. 6

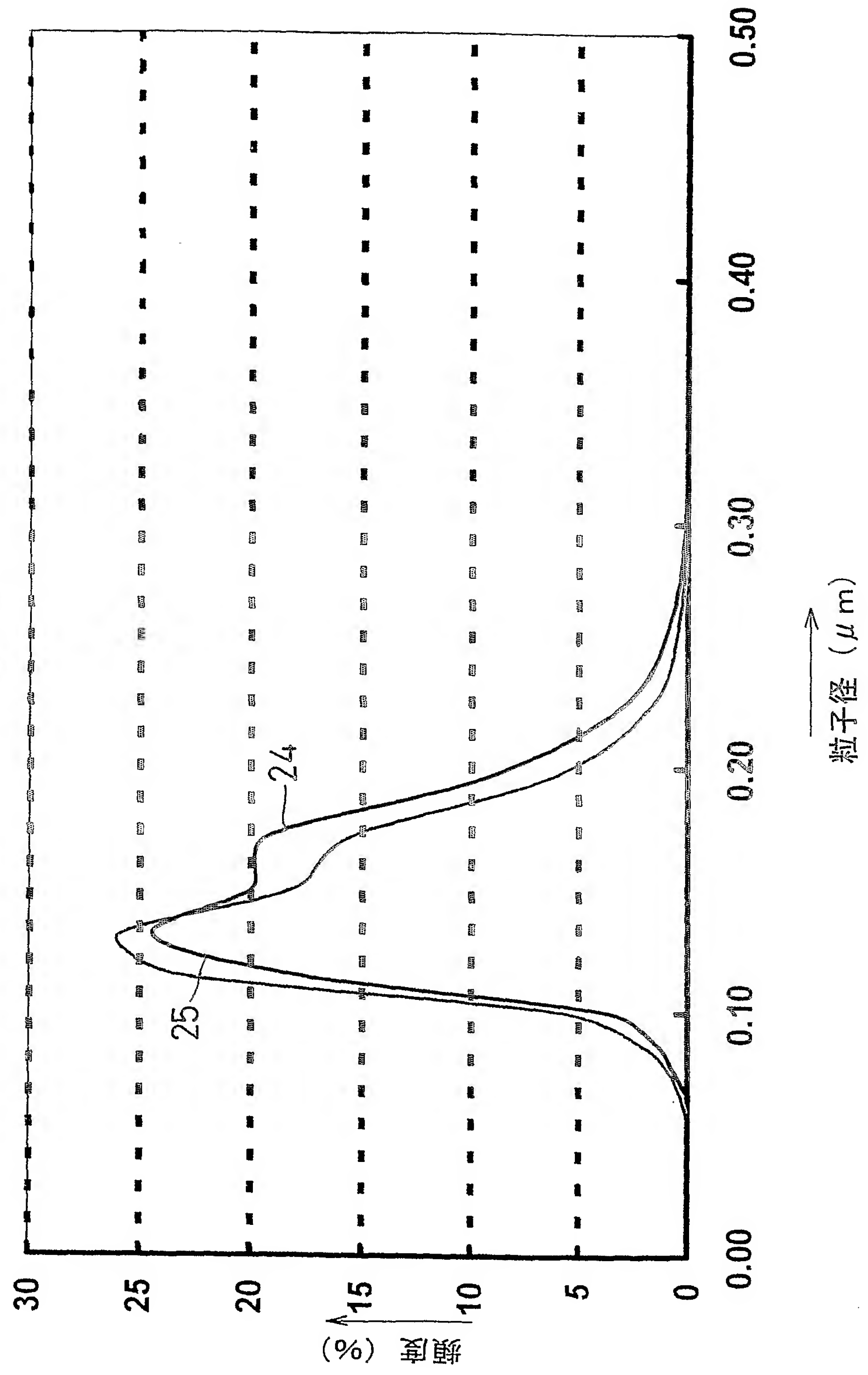


FIG. 7

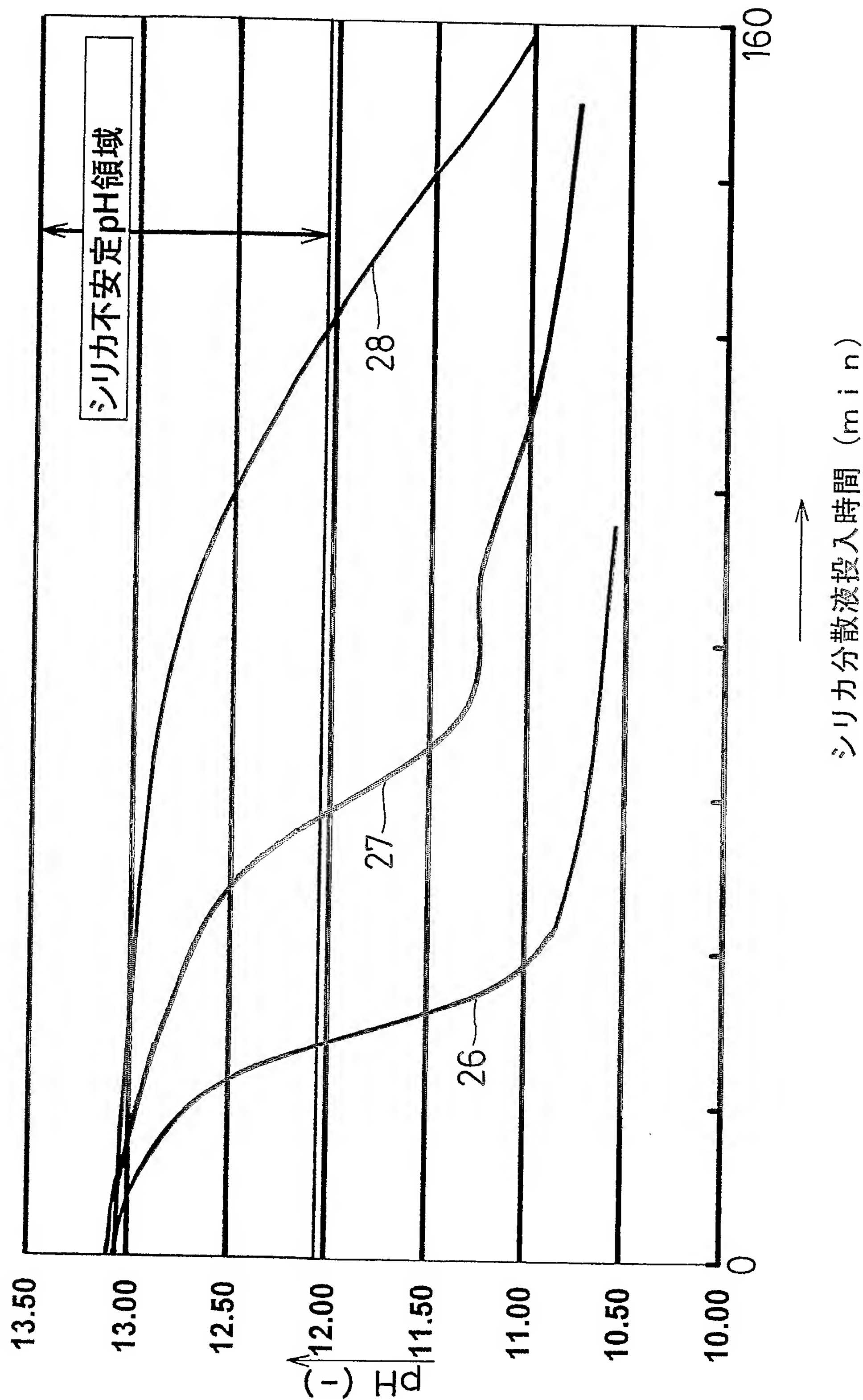




FIG. 8

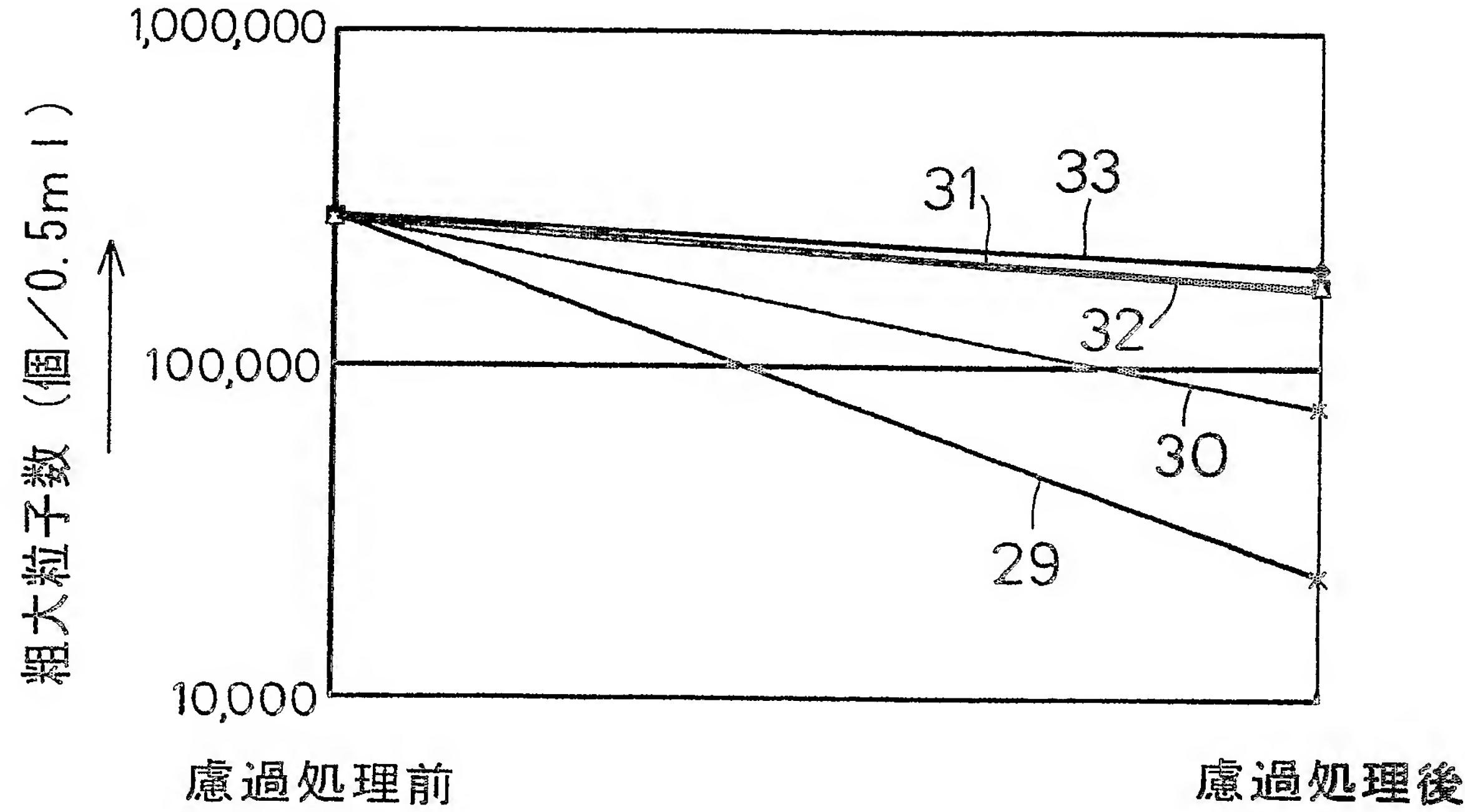


FIG. 9

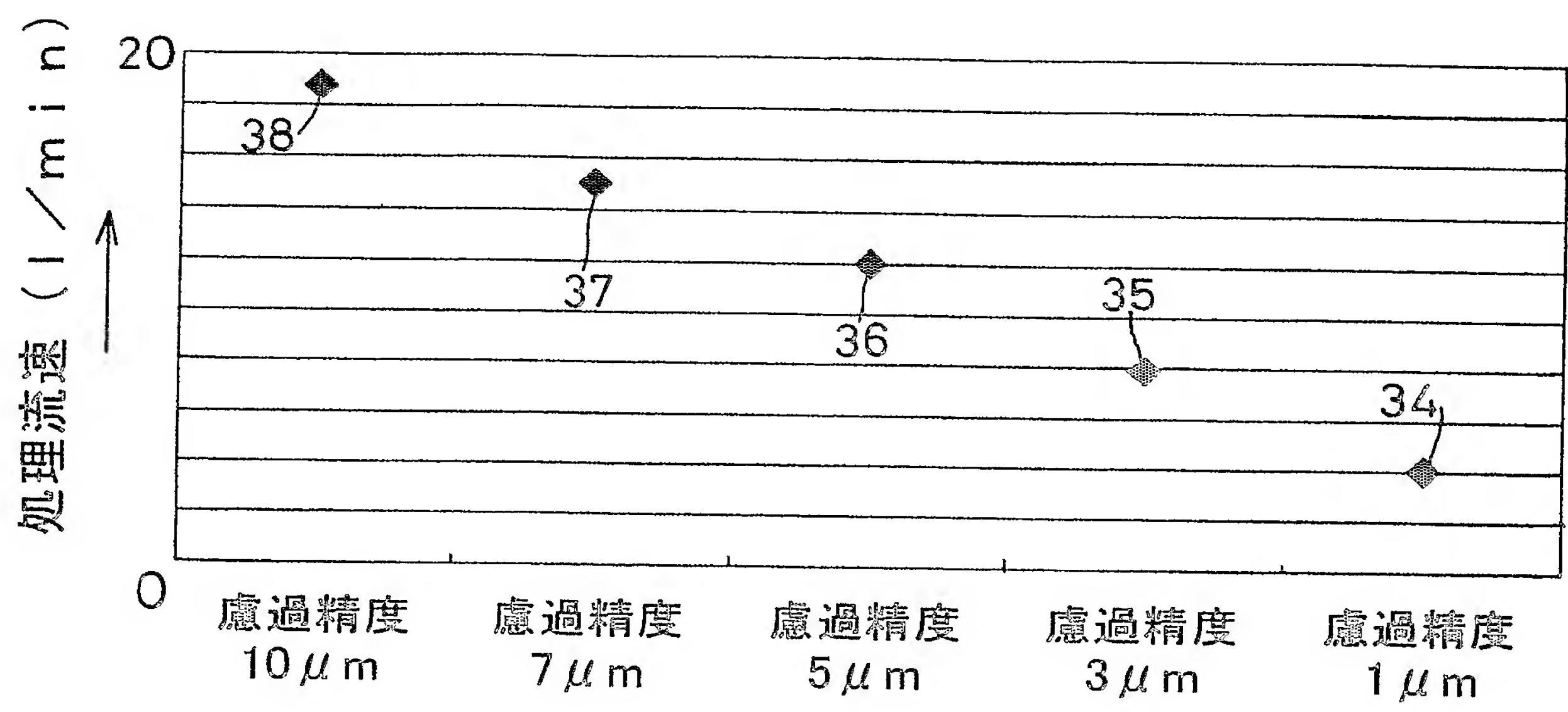


FIG. 10

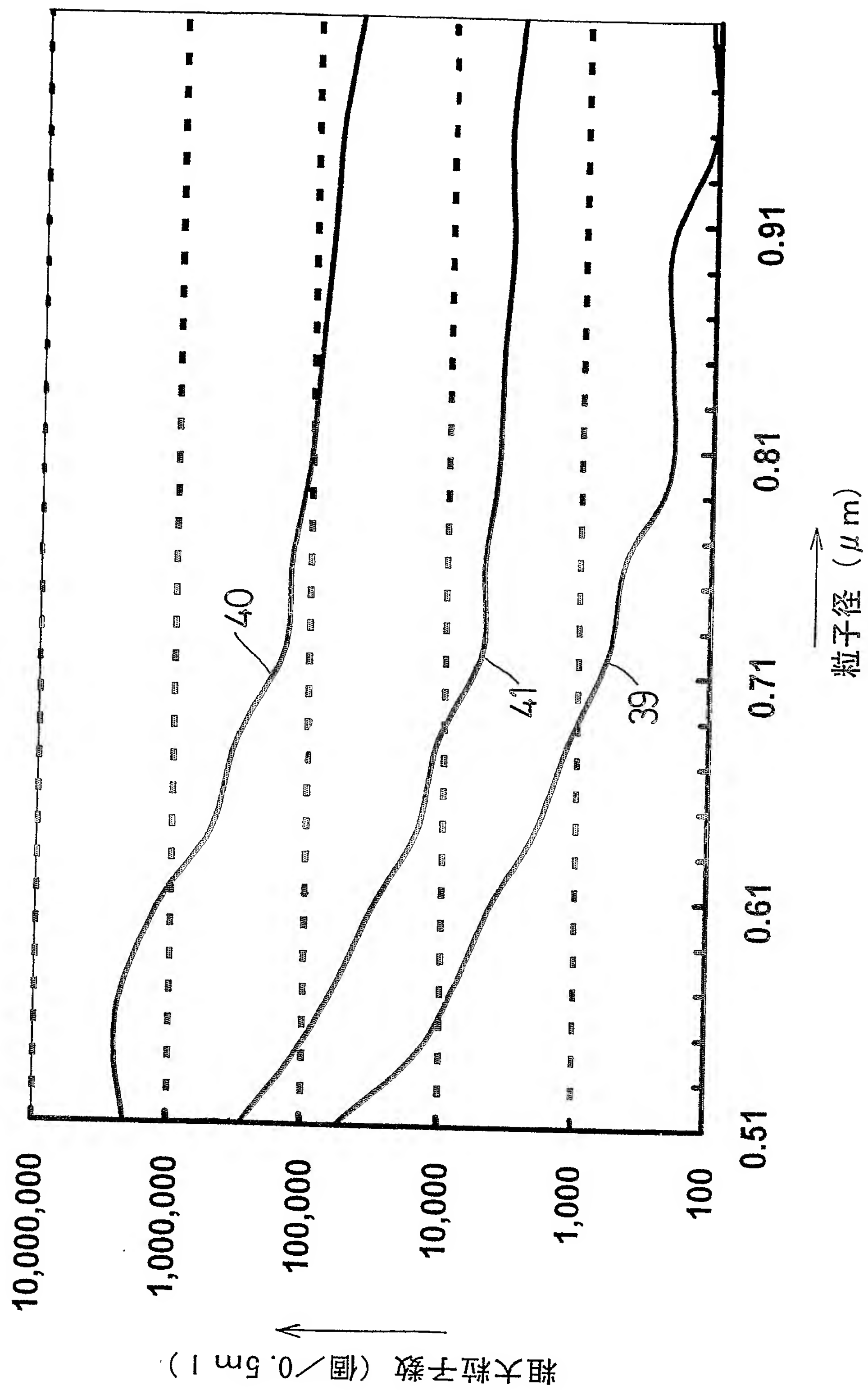


FIG. 11

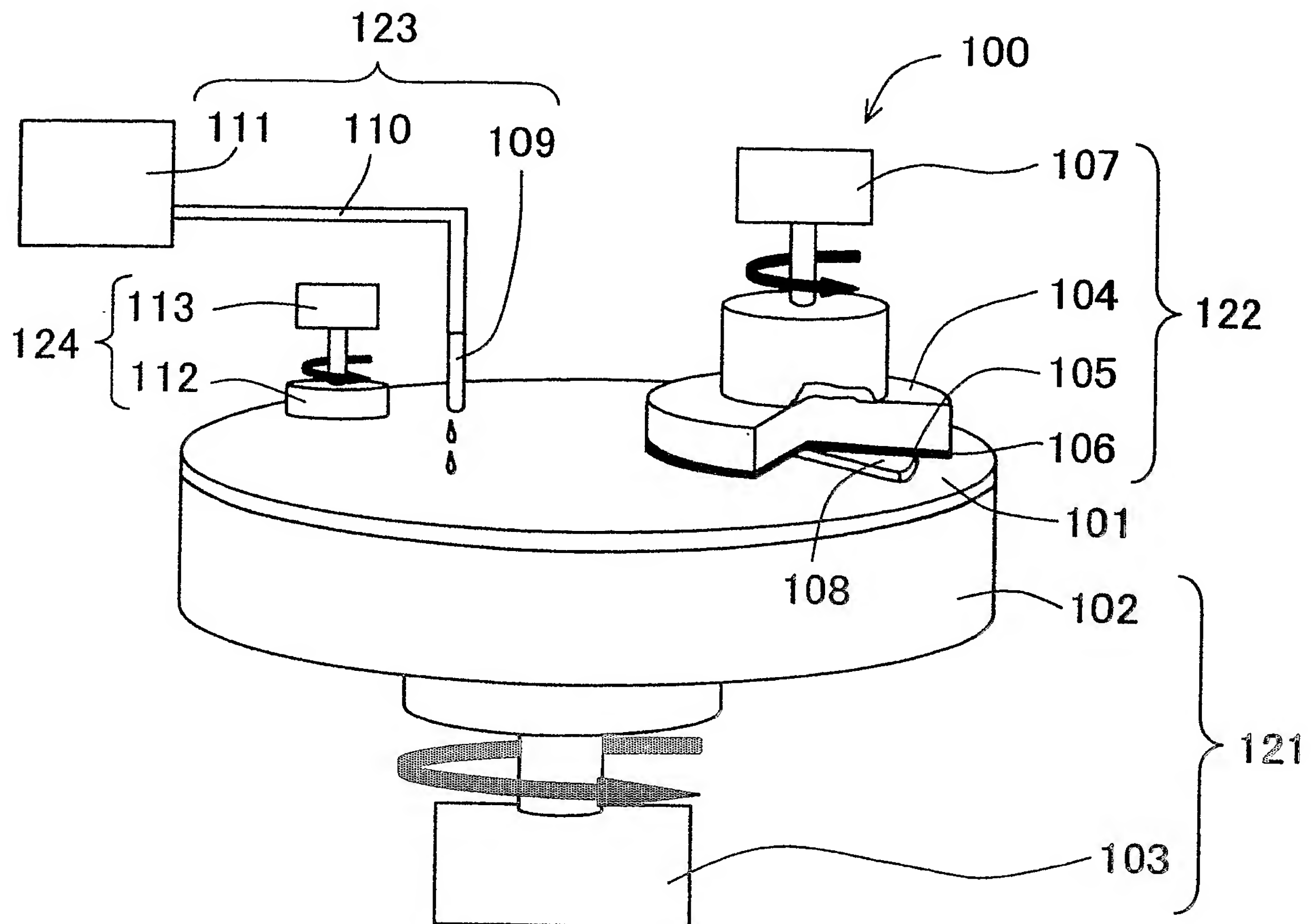


FIG. 12

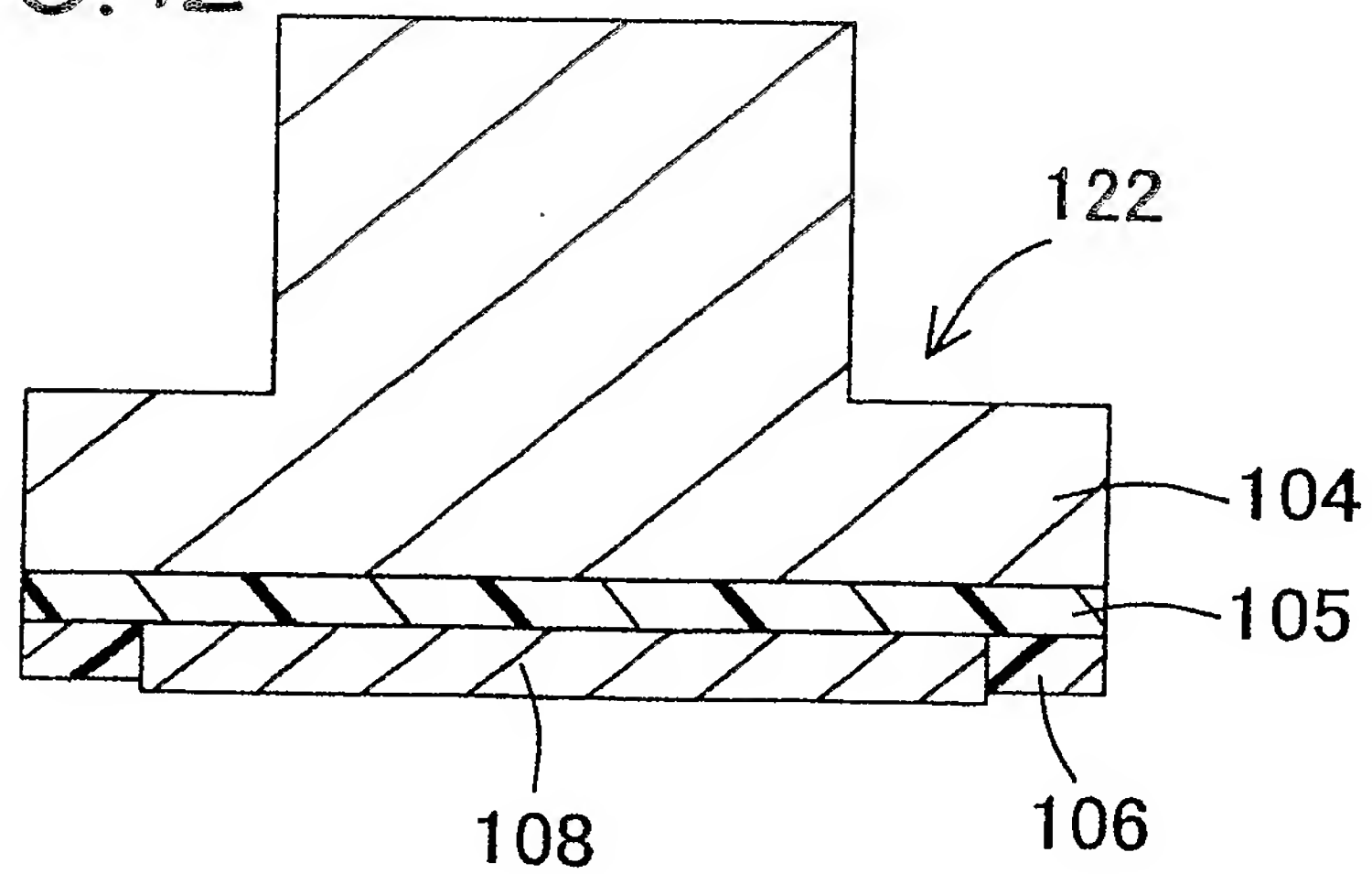
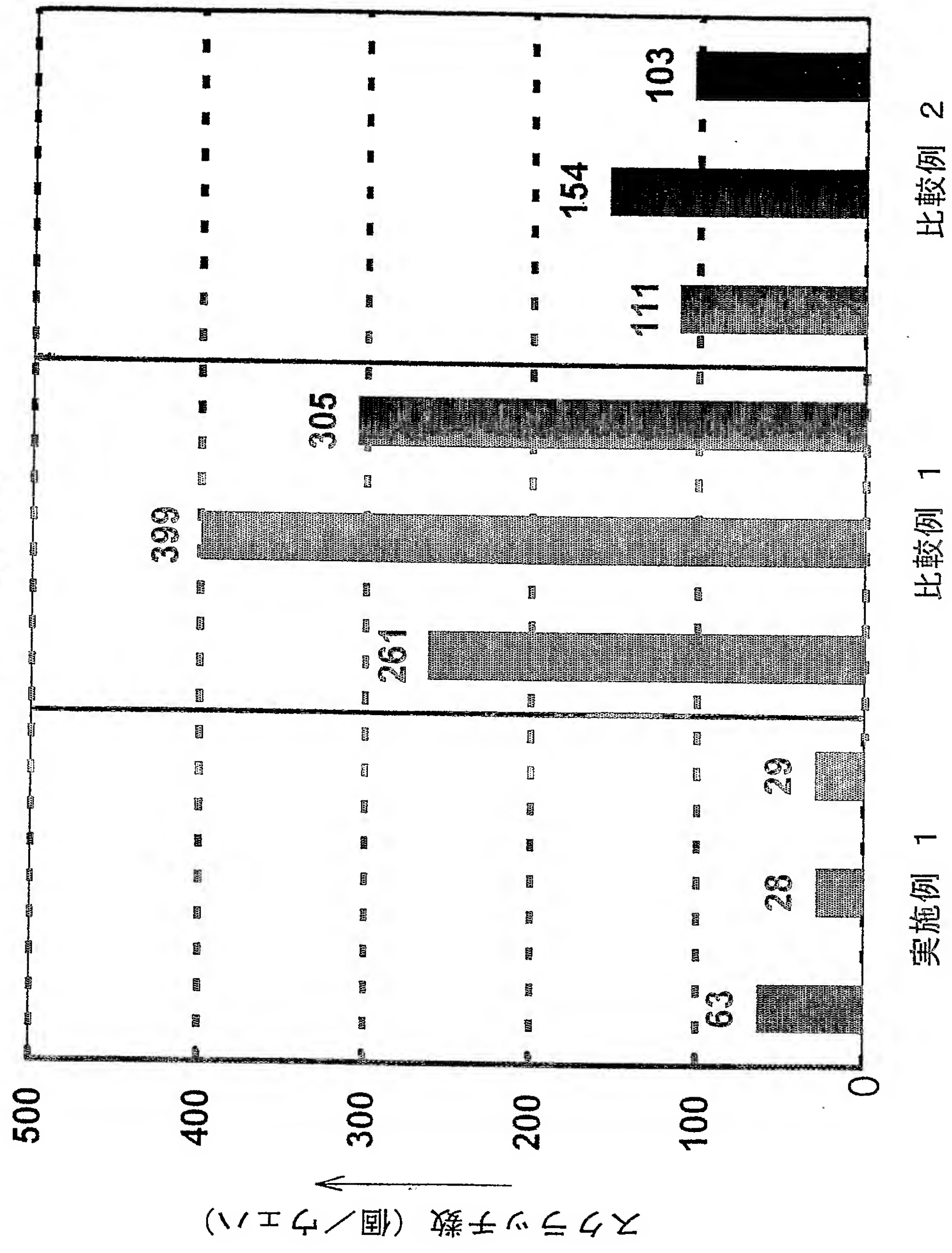


FIG. 13





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001413

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/14, C01B33/141, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/14, C01B33/14-33/141, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2229432 A (CABOT CORP.), 26 September, 1990 (26.09.90), Claims; examples & JP 3-60420 A	1-7
A	EP 773270 A2 (Tokuyama Corp.), 14 May, 1997 (14.05.97), Claims; examples & JP 9-193004 A	1-7
A	EP 246181 A (W.R. Grace & Co.), 19 November, 1987 (19.11.87), Claims; examples & JP 62-270414 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 April, 2004 (02.04.04)

Date of mailing of the international search report

20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/001413

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6248144 B1 (Fujimi Incorporated), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims; examples & JP 2001-26771 A	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C09K3/14, C01B33/141, H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C09K3/14, C01B33/14-33/141, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	GB 2229432 A (CABOT CORP.) 1990.09.26 特許請求の範囲、実施例 & JP 3-60420 A	1-7
A	EP 773270 A2 (株式会社トクヤマ) 1997.05.14 特許請求の範囲、実施例 & JP 9-193004 A	1-7
A	EP 246181 A (ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー) 1987.11.19 特許請求の範囲、実施例 & JP 62-270414 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6248144 B1 (株式会社フジミインコーポレーテッド) 2001. 06. 19 特許請求の範囲、実施例 & JP 2001-26771 A	1-7